

RADIATION-CURABLE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP63260977
Publication date: 1988-10-27
Inventor: UEHARA TOSHISHIGE; others: 03
Applicant: HITACHI CHEM CO LTD
Classification:
- international: C09J3/14
- european:
Application number: JP19870097198 19870420
Priority number(s):

Abstract of JP63260977

PURPOSE: To provide the title compsn. which has a low viscosity and high adhesion and is excellent in temp. characteristics and dependence on peeling velocity, consisting of an adhesive compsn. mainly composed of a specific liquid polyether urethane oligomer and a thiol compd.

CONSTITUTION: 100pts.wt. adhesive compsn. (A) consisting of a liquid polyether urethane oligomer having a viscosity not higher than 20,000cps at 50<=, a weight- average MW of 1,000-50,000, electron-attractive substituents at both terminals and unsaturated bonds, a tackifier, a modifier, a stabilizer, a diluent, etc. is blended with 0.1-30pts.wt. thiol compd. (B) having at least three functional groups per molecule [e.g., trimethylolpropanetris (beta-thiopropionate)].

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-260977

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月27日

C 09 J 3/14

JDK

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 放射線硬化型感圧性接着剤組成物

⑯ 特 願 昭62-97198

⑰ 出 願 昭62(1987)4月20日

⑱ 発 明 者 上 原 寿 茂 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑲ 発 明 者 太 田 共 久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑳ 発 明 者 土 橋 明 彦 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
㉑ 発 明 者 関 泰 幸 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
㉓ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

明 細 書

1. 発明の名称

放射線硬化型感圧性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 電子吸引性置換基を持つ不飽和二重結合を分子の両末端に有する液状ポリエーテルウレタンオリゴマーを主成分とする接着剤組成物100重量部に対し、1分子中に官能基を3個以上有するチオール化合物を0.1～30重量部配合して成る放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

2. 電子吸引性置換基を持つ不飽和二重結合がアクリロイル基又はメタクリロイル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 液状ポリエーテルウレタンオリゴマーが、50℃で20000cps以下の粘度を有するオリゴマーである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

4. 液状ポリエーテルウレタンオリゴマーが、重量平均分子量1000～50000のオリゴマーである特許請求の範囲第1項～第3項のいずれ

か1項記載の組成物。

5. 液状ポリエーテルウレタンオリゴマーが、鎖延長剤としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートを用いたオリゴマーである特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、感圧性接着テープ類等に用いられる放射線硬化型感圧性接着剤組成物に関し、特に、表面保護フィルム用に適した放射線硬化型感圧性接着剤組成物に関する。

(従来の技術)

従来、感圧性接着テープ類は、主として天然ゴムや合成ゴム等の高分子量重合体を適当な有機溶剤に溶解し、この溶液をプラスチックフィルム等の基材上に塗布し、乾燥することによって製造されてきた。しかしながら、塗工上の制約から溶液粘度を低くする必要があり、そのため多量の希釈溶剤を必要とした。

近年、省資源、省エネルギー、無公害及び安全性といった見地から無溶剤化が検討されている。無溶剤化対策の一つとして、液状オリゴマーを利用した放射線硬化型接着剤がある。かかる接着剤は、比較的分子量の液状オリゴマーを基材上に塗布したものに電離性放射線を照射することによって基材上で高分子量化するものである。

しかし、この方法では、分子中にランダムに官能基を付与した低分子量オリゴマーを主成分とするため、高重合度のポリマーと比べて、破断時の伸びや引張弾性率が小さく、その結果接着性の乏しい接着テープしか得られなかった。また、このようなオリゴマーにメルカプト基等を有する連鎖移動剤を添加すること等が試みられてきた（特許第1307060号明細書）。また、ポリマーを微量添加したり（特願昭59-112071号明細書）、極性モノマー等の添加（特公昭60-25070号公報）も試みられてきた。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、分子中にランダムに官能基を有

する低分子量オリゴマーを使用した場合、連鎖移動剤や極性モノマーを添加しても、接着力はもちろん、その温度特性、剝離速度依存性等の特性面で高重合度のポリマーに遠く及ばなかった。

また、ポリマーを微量添加する方法は、これらの問題点を本質的に解決し得ないというえ、粘度が著しく高くなるため、無溶剤塗工に大きな障害となった。

従って、本発明は、前記の問題点を解消し、低粘度で接着力が高く、その温度特性や剝離速度依存性の優れた放射線硬化型感圧性接着剤を提供することを目的とする。

（問題点を解決するための手段）

本発明は、特定の構造を有する液状オリゴマーを主成分とする粘着剤組成物に、特定の連鎖移動剤を特定の割合で配合することによって前記の問題点を解消したものである。

すなわち、本発明は、電子吸引性置換基を持つ不飽和二重結合を分子の両末端に有する液状ポリエーテルウレタンオリゴマーを主成分とする接着

剤組成物100重量部に対し、1分子中に官能基を3個以上有するチオール化合物を0.1～30重量部配合して成る放射線硬化型感圧性接着剤組成物に関する。

次に、本発明の接着剤組成物に使用する成分について詳述する。

本発明に用いる電子吸引性置換基を持つ不飽和二重結合を分子の両端に有する液状ポリエーテルウレタンオリゴマーは、そのオリゴマーとしての母体が通常の縮合重合等によって得られるポリエーテルであって、分子の両末端に存在する水酸基をジイソシアナートを介して、電子吸引性置換基を持つ不飽和二重結合を有する化合物、例えばアクリル酸ヒドロキシエチルエステル等と反応させることによって得られる。

電子吸引性置換基を持つ不飽和二重結合としては、例えば、アクリル酸アルキルエステル系炭素間二重結合、メタクリル酸アルキルエステル系炭素間二重結合、エポキシ樹脂アクリレート系炭素間二重結合等のアクリル系不飽和結合及び対応す

るメタクリル系不飽和結合等を挙げることができる。

これらの不飽和二重結合を有するオリゴマーの中でも、特に良好な結果が得られるのは、反応性の高いアクリル系の二重結合を有するオリゴマーであり、アクリル系二重結合はアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、例えばアクリル酸ヒドロキシエチルエステル等を用いて導入することができる。

また、鎖延長に使用されるジイソシアナートとしては、ガラス転移温度が粘着剤として適切でかつ可撓性を有するトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが特に優れている。これの代替品として、例えばヘキサメチレンジイソシアナートを使用した場合は、高温時の接着力が小さくなり、トリレンジイソシアナート等を使用すると、低温貼付性が極端に悪化する。

なお、これらのオリゴマーは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのオリゴマーは、無溶剤のまま基材に塗

工し、放射線硬化されるためには、室温～80℃の温度で液状でなければならない。そして、その粘度が50℃で20000cps以下であるものが更に塗工に適している。また、オリゴマーの重量平均分子量は、1000～50000であるのが好ましい。オリゴマーの分子量が、重量平均で50000を越えると、塗工可能温度上限の80℃で液状なりにくく、また、1000未満では、接着力等がポリマーより小さくなる。

本発明における粘着剤組成物は、前記のオリゴマー若しくは前記オリゴマーと通常の粘着剤組成物に配合して用いる粘着付与剤、調整剤、安定剤、希釈剤等の添加剤、配合剤とから成る組成物である。このようなものとして、例えば、界面特性の向上を目的とする酸性基含有モノマー、希釈用のモノマー、粘着付与剤等の添加剤、酸化防止剤等の安定剤、放射線硬化促進剤、紫外線吸収剤、溶剤等を挙げることができる。これらは、必要に応じて、その種類、組み合わせ、使用量等を適宜選定、調節して用いることができる。

て硬化し、接着テープとすることができる。

本発明でいう放射線とは、活性エネルギー線であり、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線をいう。この電離性放射線の線量は、通常0.5～50Mradの範囲で使用できるが、1～10Mrad程度が望ましい。なお、照射する際に、照射雰囲気注意到注意を要する場合がある。つまり、発生したラジカルは、通常空気中の酸素によって阻害されるので、場合によっては窒素等の不活性ガスを用いて適当な酸素濃度にする必要がある。

(作用)

本発明の粘着剤組成物を用いて得られる接着テープは、高い接着力を有し、かつ、その温度依存性や剥離速度依存性が極めて小さい。この発現理由は、必ずしも明確ではないが、オリゴマーの官能基が分子の両末端にあるため、側鎖等にある場合と比べて、放射線で連鎖反応により重合したときに、より線状に生長反応が進行し、その構造が高重合度のポリマーに近づくものと推定される。

本発明に使用する連鎖移動剤は、1分子中に官能基を3個以上有するチオール化合物であり、例えばトリメチロールプロパントリス(β -チオプロピオネート)、ペンタエリトリットテトラキス(β -チオプロピオネート)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

これらの連鎖移動剤は、放射線硬化時に架橋を分散させるために添加される。その目的のためには、通常添加量を粘着剤組成物100部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～15重量部の範囲で選択するのが好ましい。この量が0.1重量部未満であると、架橋分散の効果が不充分となり、30重量部を越えると、硬化が不充分となり、凝集力不足で、接着特性に悪影響を与える場合がある。

本発明の粘着剤組成物は、前記のような各種成分を配合して得られる。この粘着剤組成物をポリエチレンフィルム等の基材フィルムに適切な塗布厚になるように塗布し、次いで、放射線を照射し

この際、3官能性以上のチオール化合物が存在すると、架橋分散の効果があるため、線状の生長反応が更に助長されると推定される。

(実施例)

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

放射線硬化型オリゴマーの製造法

オリゴマーA

ポリプロピレングリコール-1000(旭電化調製、分子量約1000)1モルに対してトリメチルヘキサメチレンジイソシアナート(以下、TMDIと略記する)2モルを混合し、80℃で5時間加熱した後、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル2モルを加え、再び80℃で4時間加熱した。得られたオリゴマー(以下、オリゴマーAと記す)は、50℃で4000cpsの粘度を有し、 $M_n \approx 2000$ 、 $M_w = 4500$ の分子量を有していた。

オリゴマーB

ポリプロピレングリコール-1000 1モル

に対し、前記と同様にしてTMDI 2モル及びアクリル酸ヒドロキシエチル2モルを加えて放射線硬化型オリゴマー（オリゴマーB）を得た。このオリゴマーは、 $11000\text{ cps}(50^\circ\text{C})$ の粘度、 $M_n = 6000$ 、 $M_w = 13000$ の分子量を有していた。

オリゴマーC

アクリル酸ヒドロキシエチルを2モルから1モルに減量した以外は、前記のオリゴマーBの場合と同様にしてオリゴマー（オリゴマーC）を得た。このオリゴマーは、 $7400\text{ cps}(50^\circ\text{C})$ の粘度、 $M_n = 5400$ 、 $M_w = 11000$ の分子量を有していた。

オリゴマーD

1, 6-ヘキサジオール（和光純薬製、分子量120）1モルに対し、イソシアナトエチルアクリレート2モルを混合し、 80°C で3時間加熱した。得られたオリゴマー（オリゴマーD）を得た。このオリゴマーは、 $300\text{ cps}(50^\circ\text{C})$ の粘度、 $M_n = 450$ 、 $M_w = 700$ の分子量を有

部を加えて接着剤組成物を得た。

実施例4

オリゴマーB 100部に対し、トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）10部を添加して接着剤組成物を得た。

比較例1

オリゴマーA単独を接着剤組成物とした。

比較例2

トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）を40部とする以外は、実施例1と同様にして接着剤組成物を得た。

比較例3～5

オリゴマーC、D又はEのそれぞれ100重量部に対し、トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）を10部ずつ配合した。

比較例6

トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）の代わりに四臭化炭素5部を用いた以外は、実施例4と同様にして接着剤組成物を得た。

していた。

オリゴマーE

アクリル酸エチル10部、アクリル酸ブチル70部及びアクリル酸メタグリシジル20部を30%の溶液中で溶液重合を行い、脱溶剤して粘度が 50°C で $1 \times 10^4\text{ cps}$ の無溶剤の共重合体を合成した。次に、この共重合プレオリゴマーにアクリル酸5部を付加反応させ、側鎖に二重結合を付与した。

実施例1

オリゴマーA 100部に対し、トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）5部を加えて接着剤組成物とした。

実施例2

トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）を20部使用した以外は、実施例1と同様にして接着剤組成物を得た。

実施例3

オリゴマーA 100部に対し、ペンタエリトリットテトラキス（ β -チオプロピオネート）10

応用例

これらの組成物をポリエチレンフィルム（厚さ $60\mu\text{m}$ ）に塗布厚が $10\mu\text{m}$ になるように無溶剤のまま塗布し、加速電圧 200 kV 、ビーム電流 10 mA の電子線照射装置（リニアフィラメント型、Energy Science Inc. 製、商品名エレクトロカーテン）で窒素ガス雰囲気（ O_2 濃度 500 ppm ）下で 6 Mrad 照射し、粘着フィルムを作製した。この粘着フィルムをSUS-430BA板に貼付し、テンシロン型引張試験機で接着力試験を行った。

測定温度 0°C 及び 40°C では、引張速度 200 mm/分 、測定温度 20°C では、引張速度 50 mm/分 、 200 mm/分 及び 1000 mm/分 で測定を行い、結果を第1表に示す。

なお、粘着剤のくもり、移行等は目視で判定した。

（以下余白）

第 1 表

測定温度 引張 速度 サンプル	0℃		20℃		40℃	
	200	50	200	1000	200	
実施例	1	80	90	130	220	75
	2	95	110	150	220	100
	3	110	70	130	200	105
	4	190	140	200	250	160
比較例	1	35	30	120	170	20
	2	粘着剤凝集破壊で全面移行				
	3	"				
	4	0	5	15	40	5
	5	40	25	90	160	40
	6	50	45	95	180	55

(単位は、g/25mm、10μ)

(発明の効果)

本発明の放射線硬化型感圧製接着剤組成物は、
無溶剤塗工が可能な程度に低粘度であり、かつ、
接着性等の粘着特性に優れている。

代理人 弁理士 広瀬章